



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



Veröffentlichungsnummer: **0 641 988 A1**

12

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

21 Anmeldenummer: **94110858.1**

51 Int. Cl.⁶: **F41H 5/04**

22 Anmeldetag: **13.07.94**

30 Priorität: **06.09.93 DE 4329890**

43 Veröffentlichungstag der Anmeldung:
08.03.95 Patentblatt 95/10

84 Benannte Vertragsstaaten:
AT BE CH DE DK ES FR GB GR IT LI NL SE

71 Anmelder: **RÜTGERSWERKE
AKTIENGESELLSCHAFT
Mainzer Landstrasse 217
D-60326 Frankfurt (DE)
Anmelder: Akzo Nobel Faser AG
Kasinostrasse 19-21
D-42103 Wuppertal (DE)**

72 Erfinder: **Böttcher, Axel, Dr.
Ackerstrasse 214a
D-46487 Wesel (DE)
Erfinder: Stieber, Ulrich
Ursulastrasse 3
D-45475 Mülheim (DE)
Erfinder: Mohr, Michael
Moospfad 12b
D-42113 Wuppertal (DE)
Erfinder: Fels, Achim, Dr.
Adalbert-Stifterweg 8
D-42109 Wuppertal (DE)**

54 **Verbundwerkstoffe, Verfahren und Bindemittel zu Ihrer Herstellung.**

57 **Verbundwerkstoffe aus Geweben von Hochmodulfasermaterial mit verbesserter geschoßhemmender Wirkung haben als Bindemittel ein mit Polyvinylbutyral modifiziertes Resol, wobei die Bindemittelschicht im wesentlichen nur zwischen den Gewebelagen angeordnet ist.**

EP 0 641 988 A1

Die Erfindung betrifft Verbundwerkstoffe aus Geweben von Hochmodulfasermaterialien, wie z. B. Aramidfäden und Bindemitteln, die sich insbesondere als geschoßhemmende Lamine für die Herstellung von Schutzhelmen und ähnlichen Panzerungen gegen Geschosse eignen.

für militärische Zwecke werden derartige Lamine hergestellt unter Verwendung eines Bindemittels aus etwa 50 % Phenolharz und 50 % Polyvinylbutyral. Die einzelnen Gewebe werden mit diesem Bindemittel imprägniert und die so erhaltenen Prepregs miteinander in der Wärme verpreßt, wobei das Bindemittel gehärtet wird und dem Verbundwerkstoff die notwendige Festigkeit bei gleichzeitiger erwünschter Elastizität verleiht.

Gemäß EP-B 0 169 432 werden Lamine mit besonders gutem Rückhaltevermögen gegenüber Geschossen erhalten, wenn der textile Charakter der einzelnen Gewebelagen erhalten bleibt und das die Gewebe verbindende Bindemittel als lediglich die Außenschicht der Gewebefäden benetzende Bindemittelschicht vorliegt. Dadurch wird beim Geschoßaufprall eine besonders gut dämpfende Wirkung erreicht.

Als bevorzugte Bindemittel werden Thermoplaste, insbesondere Acrylharze angesehen, weil diese sich gut auf die Oberfläche von Geweben aufbringen lassen ohne sie zu imprägnieren. Die Festigkeit und Elastizität der erhaltenen Lamine sind jedoch für Schutzhelme nicht ausreichend.

Es ist daher Aufgabe der Erfindung, Verbundwerkstoffe aus Geweben von Hochmodulfasermaterialien bereitzustellen, die einerseits die Festigkeit und Elastizität der bisherigen militärischen Schutzhelme besitzen, die andererseits aber ohne Erhöhung der Schichtdicke, d. h., ohne Gewichtserhöhung eine verbesserte den Geschoßaufprall dämpfende Wirkung zeigen.

Die Lösung der Aufgabe erfolgt durch Verbundwerkstoffe gemäß Anspruch 1, durch Verfahren zu ihrer Herstellung gemäß der Ansprüche 2 und 3 sowie durch die dazu notwendigen Bindemittel gemäß der Ansprüche 4 bis 6.

Es wurde gefunden, daß eine ausreichende Festigkeit eines mit einem Bindemittel auf Basis Phenolharz/Polyvinylbutyral gefertigten Verbundwerkstoff aus Geweben von Hochmodulfasermaterialien auch dann noch gegeben ist, wenn das Bindemittel lediglich 4 bis 20 Gew.-% Resol enthält. Andererseits kann ein Bindemittel, das 4 bis 20 Gew.-% Resol, 75 bis 95 Gew.-% Polyvinylbutyral und 1 bis 5 Gew.-% Härtungsmittel enthält als dünne Schicht auf ein Gewebe aufgetragen werden, ohne dieses zu imprägnieren. Dieses Bindemittel kann sogar in Form einer Folie hergestellt werden. Damit eröffnen sich Möglichkeiten für Herstellungsverfahren der Verbundwerkstoffe, die mit Imprägnierharzmischungen mit hohem Phenolharzgehalt nicht möglich sind. Die Verbundwerkstoffe und die damit gefertigten Schutzhelme, die durch Verpressen von mit dem erfindungsgemäßen Bindemittel beschichteten Gewebe oder durch Verpressen einander abwechselnder Lagen von Gewebe und Bindemittelfolie hergestellt werden, zeigen ausreichende Festigkeit und Elastizität und verbesserte, den Geschoßaufprall dämpfende Wirkung.

Es sind dies Verbundwerkstoffe aus Geweben von Hochmodulfasermaterialien oder ggf. zum Teil aus anderen synthetischen Fäden und einem Bindemittel, wobei die Bindemittelschicht im wesentlichen nur auf den Außenflächen der Gewebefäden angeordnet ist und das Bindemittel ein mit Polyvinylbutyral modifiziertes Resol ist.

Die eingesetzten Gewebe sind an sich bekannt, ebenso wie die Hochmodulfasermaterialien. Die bevorzugte Faser ist die Aramidfaser. Andere Hochmodulfasermaterialien sind Kohlenstoff-, Bornitrid-, Siliciumcarbid- oder Wolframfasern, die zur Verstärkung von Aramidfasern mit in die Gewebe eingewebt sein können. Aus Kostengründen können aber auch andere Fasermaterialien, wie etwa Polyethylen-, Polyvinylalkohol-, Polyacrylnitril-, Polyester- oder Polyamidfasern im Gewebe eingearbeitet sein. Bevorzugt werden Gewebe einer Fasersorte mit Geweben anderer Fasersorten miteinander kombiniert.

Der Begriff Gewebe im Sinne der vorliegenden Erfindung umfaßt alle textilen Flächengebilde, wie beispielsweise Webwaren, Maschinenwaren wie Gestricke oder Gewirke, Gelege, Vliese und andere.

Resole sind in alkalischem Medium hergestellte Phenol- oder Kresol-Formaldehyd-Kondensationsprodukte, ausgehend von einem molaren Verhältnis Phenol(Kresol) : Formaldehyd von 1 : 1 bis 1 : 3, insbesondere von 1 : 2 bis 1 : 3. Bevorzugt eingesetzt werden niedermolekulare Resoltypen (1 bis 4 Kerne), wobei die neutralisierten, wasserfreien Harze meist in einem niedrigen Alkohol gelöst sind und als Lösung mit einer entsprechenden Lösung eines Polyvinylbutyrals vermischt werden. Als Polyvinylbutyral können alle handelsüblichen Typen eingesetzt werden. Bevorzugt werden solche mit einem Butyral-Gehalt von 75 bis 80 % und einem OH-Gehalt von 18 bis 21 %. Auch diese Polymere sind bevorzugt in Alkohol gelöst.

Es ist allerdings auch möglich, trockenes und lösemittelfreies Resol, Polyvinylbutyral und ein Härtungsmittel miteinander zu homogenisieren, extrudieren und zu kalandrieren.

Die Harzlösungen werden miteinander vermischt, mit einem Härtungsmittel (Säureanhydrid, wie z. B. Phthal-, Hexahydrophthal-, Pyromellit- oder Fumarsäureanhydrid) versetzt und auf eine Trennfolie gegossen. Nach dem Abdampfen des Lösemittels wird die erhaltene Bindemittelschicht entweder auf ein Gewebe aufgebracht oder die Bindemittelschicht wird als eigenständige Folie (30 bis 60 g/m²) hergestellt, durch

kurzzeitiges (etwa 1 Minute) Erwärmen auf etwa 80 bis 90 °C vorvernetzt und dadurch klebfrei gemacht, danach in diesem Zustand gelagert und bei Bedarf als solche eingesetzt.

. Dementsprechend gibt es zwei unterschiedliche Verfahren zur Herstellung der erfindungsgemäßen Verbundwerkstoffe.

- 5 a. Es werden mit dem Bindemittel beschichtete Gewebe hergestellt und ggf. durch kurzzeitiges Erwärmen (1 Minute) auf etwa 80 bis 90 °C vorvernetzt, um klebfreie Produkte zu erhalten, die lagerfähig sind. Zur Herstellung der Verbundwerkstoffe werden je nach gewünschter Dicke, bzw. Schutzwirkung mehrere (10 bis 25) Lagen der ein- oder beidseitig beschichteten Gewebe übereinander
10 gelegt und gemäß dem Stand der Technik unter Formgebung bei 140 bis 180 °C innerhalb von 30 bis 90 Minuten miteinander verpreßt, wobei der Preßdruck im Bereich von 3 bis 10 bar liegt. Dabei werden die Gewebeschichten miteinander verklebt und das Bindemittel härtet aus, ohne in das Gewebe einzudringen.
- b. Entsprechend der gewünschten Dicke des Verbundwerkstoffes werden mehrere unbeschichtete Gewebelagen übereinander geschichtet, wobei jeweils zwischen den Geweben eine Folie aus Bindemittel
15 gelegt wird. Die Gesamtheit dieser Lagen wird dann unter an sich gleichen Bedingungen wie bei a. miteinander verpreßt.

BEISPIELE

20 Beispiel 1

Die Standardharzzusammensetzung entsprechend US-Spezifikation LP/P DES 12-78 B (50 % Phenolharz, 50 % Polyvinylbutyral) wird appliziert durch Beschichtung auf einem Twarongewebe der Fa. Akzo (Style T 750) (460 g/m²) bei einem Harzauftrag von 13 %. Aus diesem beschichteten Material wird ein

- 25 a) 12lagiges Laminat (6,28 kg/m²)
- b) 13lagiges Laminat

hergestellt. Die Beschußergebnisse werden in der Tabelle 1 mit dem erfindungsgemäßen Bindemittel 75 % Polyvinylbutyral
20 % Resolharz

- 30 5 % Phthalsäureanhydrid
- verglichen. Mit dem erfindungsgemäßen Harz wurde ebenfalls Twarongewebe T 750 beschichtet und daraus ein 12lagiges Laminat hergestellt. Die Laminatherstellung erfolgte jeweils durch Verpressung bei 160 °C innerhalb von 30 min.

Tabelle 1

Laminat	V ₅₀ -Wert (m/s)
Standardharz 12lagig	525
Standardharz 13lagig	539
erfindungsgemäßes Harz 12lagig	545
Der V ₅₀ -Wert wurde nach Stanag 2920 mit 17 grain Splitter ermittelt.	

45 Beispiel 2

- 50 Die Standardharzzusammensetzung entsprechend US-Spezifikation LP/P DES 12-78 B wird appliziert durch Beschichtung auf einem Twarongewebe "hochfest" der Fa. Akzo (Style CT 736) (410 g/m²) bei einem Harzauftrag von 13 %. Aus diesem beschichteten Material wird ein 12lagiges Laminat (5.526 kg/m²) hergestellt.

- 55 Mit dem erfindungsgemäßen Bindemittel gemäß Beispiel 1 wird ebenfalls Twarongewebe CT 736 beschichtet und daraus ein 12lagiges Laminat hergestellt. Die Laminatherstellung erfolgt jeweils durch Verpressung bei 160 °C innerhalb von 30 min. In Tabelle 2 ist der V₅₀-Wert nach Stanag 2920 mit 17 grain Splitter verglichen.

Tabelle 2

Laminat	V ₅₀ -Wert (m/s)
Standardharz 12lagig	519
erfindungsgemäßes Harz 12lagig	541

Beispiel 3

Die Laminatherstellung erfolgt wie in Beispiel 1. Es werden jedoch mit dem Standardharz ein 10lagiges Laminat und mit dem erfindungsgemäßen Harz ein 9lagiges Laminat hergestellt und der Kugelbeschuß 9 mm Para nach SK I (Deutsche Polizeinorm) verglichen. Beide Lamine zeigen gleiche Beschußfestigkeit, unterscheiden sich jedoch stark in ihrem Gewicht.

Standardharz:

10lagiges Laminat T 750 -----> 5,23 kg/m²

Erfindungsgemäßes Harz:

9lagiges Laminat T 750 -----> 4,71 kg/m²

Patentansprüche

1. Verbundwerkstoffe aus Geweben von Hochmodulfasermaterialien oder ggf. zum Teil aus anderen synthetischen Fasermaterialien und einem Bindemittel, wobei die Bindemittelschichten im wesentlichen nur zwischen den Gewebelagen angeordnet sind, **dadurch gekennzeichnet**, daß das Bindemittel ein mit Polyvinylbutyral modifiziertes Resol ist, wobei der Resolgehalt im Bereich von 4-20 Gew.-% und der Gehalt an Polyvinylbutyral im Bereich von 75-95 Gew.-% liegt.
2. Verfahren zur Herstellung der Verbundwerkstoffe gemäß Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß mehrere Lagen mit dem Bindemittel beschichteter Gewebe bei Temperaturen im Bereich von 140 bis 180 °C miteinander verpreßt werden.
3. Verfahren zur Herstellung der Verbundwerkstoffe gemäß Anspruche 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß mehrere Lagen unbeschichteter Gewebe, zwischen denen jeweils eine Folie aus Bindemitteln vorhanden ist, bei Temperaturen im Bereich von 140 bis 180 °C miteinander verpreßt werden.
4. Bindemittel zur Herstellung von Verbundwerkstoffen gemäß Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß es 4 bis 20 Gew.-% Resol und 75 bis 95 Gew.-% Polyvinylbutyral enthält.
5. Bindemittel nach Anspruch 4, **dadurch gekennzeichnet**, daß es
4 bis 20 Gew.-% Resol
75 bis 95 Gew.-% Polyvinylbutyral
1 bis 5 Gew.-% Härtungsmittel
enthält.
6. Bindemittel gemäß den Ansprüchen 4 und 5, **dadurch gekennzeichnet**, daß es in Form einer Folie vorliegt.



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung
EP 94 11 0858

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int.Cl.6)
X	GB-A-811 634 (PERMACEL TAPE CORPORATION) * Seite 2, Zeile 55-72 * ---	4	F41H5/04
X	DATABASE WPI Week 8516, Derwent Publications Ltd., London, GB; AN 85095048 & JP-A-60 032 858 (MATSUSHITA) 20. Februar 1985 * Zusammenfassung * ---	4	
X	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 14, no. 442 (C-1097) 16. August 1993 & JP-A-50 098 229 (TAJIMA RYOICHI) 20. April 1993 * Zusammenfassung * ---	4	
X	US-A-3 353 187 (A. LASTNIK) * Spalte 2, Zeile 41 - Spalte 3, Zeile 22; Abbildung 3 * ---	1,2,4,5	
X	DATABASE WPI Week 8237, Derwent Publications Ltd., London, GB; AN 8278737 & SU-78 642 553 (V. STARZHINSK ET AL) 12. Juli 1978 * Zusammenfassung * ---	4	RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int.Cl.6)
Y		1	F41H
Y	DATABASE WPI Week 9029, Derwent Publications Ltd., London, GB; AN 90219842 & JP-A-2 147 635 (SUMITOMO BAKELITE) 6. Juni 1990 * Zusammenfassung * ---	1	
		-/--	
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenamt	Abschlußdatum der Recherche	Prüfer	
DEN HAAG	15. November 1994	Van der Plas, J	
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE		T: der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E: älteres Patentedokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D: in der Anmeldung angeführtes Dokument L: aus andern Gründen angeführtes Dokument A: technologischer Hintergrund O: nichtschriftliche Offenbarung P: Zwischenliteratur	
X: von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y: von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie		& : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument	



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung
EP 94 11 0858

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int.Cl.6)
X	DATABASE WPI Week 8411, Derwent Publications Ltd., London, GB; AN 84065095 & JP-A-59 020 327 (TOSHIBA CHEM) * Zusammenfassung *	2	
Y	--- AU-A-2 985 867 (A. LIPSON DE POMEROY) * Seite 3, Absatz 4 - Seite 4, Absatz 3 *	1,2,4-6	
Y	--- A.L. ALESI ET AL 'New materials and construction for improved helmets' November 1975, ARMY MATERIALS AND RESEARCH CENTER, WATERTOWN (MASSACHUSETTS) * Seite 3, letzter Absatz - Seite 5, Absatz 1 * Seite 9, Punkt C. Kevlar Helmet	1,2,4-6	
X	--- US-A-3 000 772 (R. LUNN) * Spalte 2, Zeile 28 - Spalte 3, Zeile 24; Abbildungen 1,2 *	3	
Y	--- WO-A-89 01124 (OWENS-CORNING FIBERGLASS CORPORATION) * Seite 2, Zeile 6-9 * * Seite 6, Zeile 35 - Seite 9, Zeile 10 * * Seite 9, Zeile 21 - Seite 11, Zeile 9 *	6	RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int.Cl.6)
X	--- FR-A-2 398 607 (CONCEPCION VALLCORBA TURA) * Seite 5, Zeile 6-8 *	2	
A	--- DE-A-39 28 408 (BYUNG OK) * Seite 1, Zeile 46-54 *	1,4,5	
A	--- FR-A-2 398 607 (CONCEPCION VALLCORBA TURA) * Seite 5, Zeile 6-8 *	1,4	
A	--- DE-A-39 28 408 (BYUNG OK) * Seite 1, Zeile 46-54 *	1,4	
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchemort DEN HAAG		Abschließdatum der Recherche 15. November 1994	Prüfer Van der Plas, J
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE		T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentedokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus andern Gründen angeführtes Dokument * : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument	
X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : mündliche Offenbarung P : Zwischenliteratur			



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung
EP 94 11 0858

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int.Cl.6)
A	DATABASE WPI Week 8725, Derwent Publications Ltd., London, GB; AN 87174765 & JP-A-62 106 932 (SUMITOMO BAKELITE) 18. Mai 1987 * Zusammenfassung * -----	4	
			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int.Cl.6)
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort DEN HAAG		Abschließdatum der Recherche 15. November 1994	Prüfer Van der Plas, J
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE			
X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : mündliche Offenbarung P : Zwischenliteratur		T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentedokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus anderen Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument	